

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-336451

(43)Date of publication of application : 05.12.2000

(51)Int.Cl.

C22C 29/08  
 B23P 15/28  
 C22C 1/04  
 C22C 1/05  
 C22C 29/02  
 C23C 10/00  
 C23C 14/06  
 // B23B 27/14  
 B23C 5/16

(21)Application number : 11-150421

(71)Applicant : TOSHIBA TUNGALOY CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1999

(72)Inventor : KITAMURA KOZO  
 OHARA FUMIYUKI  
 YANAI EIJI

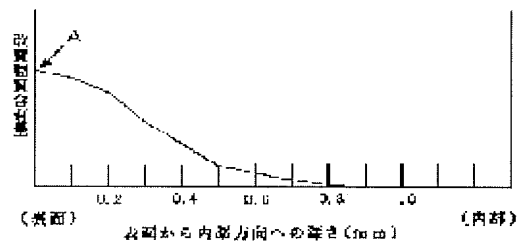
## (54) MODIFIED SINTERED ALLOY, COATED SINTERED ALLOY, AND THEIR PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a modified sintered alloy obtained by modifying the structure and properties of a sintered alloy, such as cemented carbide or cermet, prepared by powder metallurgy.

SOLUTION: A modifier composed of at least one selected from Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, Mo, rare earth elements, mutual alloys thereof, the carbides, nitrides, and oxides of those elements, and mutual solid solutions thereof, is used.

Further, a position of maximum content, where the content of the modifier becomes maximum, exists in the range between the surface and a position at a depth of 0.2 mm from the surface. The content of the modifier is gradually reduced with the approach from the position to the inner part. When the content of the modifier in the position of maximum content is measured as the content of a metallic element constituting the modifier, the content of the metallic element comprises  $\leq 1$  mass% of the whole of the sintered alloy. The modifier for modifying the sintered alloy composed of cemented carbide or cermet is incorporated into the sintered alloy.



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-336451

(P2000-336451A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 2 2 C 29/08		C 2 2 C 29/08	3 C 0 4 6
B 2 3 P 15/28		B 2 3 P 15/28	Z 4 K 0 1 8
C 2 2 C 1/04		C 2 2 C 1/04	D 4 K 0 2 9
1/05		1/05	G
29/02		29/02	Z
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-150421

(22) 出願日 平成11年5月28日 (1999.5.28)

(71) 出願人 000221144

東芝タンガロイ株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリ  
ッドスクエア

(72) 発明者 北村 幸三

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリ  
ッドスクエア 東芝タンガロイ株式会社内

(72) 発明者 大原 史之

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリ  
ッドスクエア 東芝タンガロイ株式会社内

(72) 発明者 矢内 英司

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリ  
ッドスクエア 東芝タンガロイ株式会社内

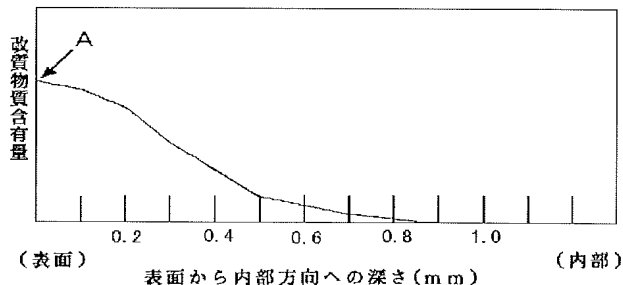
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質焼結合金、被覆焼結合金及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 粉末冶金により作製される超硬合金またはサーメットなどの焼結合金の組織構造と特性を改質した改質焼結合金。

【解決手段】 改質物質は、Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, Mo, 希土類元素、これらの相互合金、それら元素の炭化物、窒化物、酸化物、およびこれらの相互固溶体から選ばれた少なくとも1種からなり、表面から0.2mm内部までに該改質物質の含有量が最大となる最大含有量位置を有し、その位置からさらに内部に向かって該改質物質が漸減されており、該最大含有量位置における該改質物質含有量を該改質物質を構成している金属元素として測定したときに、該金属元素の含有量が焼結合金全体に対し1質量%以下からなる、超硬合金またはサーメットでなる焼結合金中に該焼結合金を改質させる改質物質が含有されておる、改質焼結合金。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】超硬合金またはサーメットでなる焼結合金中に該焼結合金を改質させる改質物質が含有されており、該改質物質は、Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, Mo, 希土類元素、これらの相互合金、Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, Mo, 希土類元素の炭化物、窒化物、酸化物、およびこれらの相互固溶体から選ばれた少なくとも 1 種からなり、該焼結合金の表面から 0.2 mm 内部までに該改質物質の含有量が最大となる最大含有量位置を有し、該最大含有量位置からさらに該焼結合金の内部に向かって該改質物質が漸減されており、該最大含有量位置における該改質物質含有量を該改質物質を構成している金属元素として測定したときに、該金属元素の含有量が該焼結合金全体に対し 1 質量%以下からなる改質焼結合金。

【請求項 2】上記焼結合金は、コバルトおよび／またはニッケルを主成分とする結合相を 2～30 質量%と、残りが炭化タングステンを主成分とする硬質相と不可避不純物からなる超硬合金である請求項 1 に記載の改質焼結合金。

【請求項 3】上記炭化タングステンは、平均粒径が 1.5 μm 以下の炭化タングステンからなる請求項 2 に記載の改質焼結合金。

【請求項 4】上記硬質相は、該硬質相全体に対し、周期律表の 4a, 5a, 6a 族金属の炭化物、炭窒化物、炭酸化物、炭窒酸化物およびこれらの相互固溶体から選ばれた少なくとも 1 種の立方晶構造化合物を 10 質量%以下と、残部が平均粒径が 1.5 μm 以下の炭化タングステンからなる請求項 2 に記載の改質焼結合金。

【請求項 5】上記結合相は、該結合相全体に対し、バナジウム、クロム、炭化バナジウム、炭化クロムの中の少なくとも 1 種の粒成長抑制物質を 20 質量%以下と、残部がコバルトおよび／またはニッケルからなる請求項 2～4 のいずれか 1 項に記載の改質焼結合金。

【請求項 6】上記改質物質は、Zr, Hf, Y, Dy の単一物質またはこれらの元素を含有する化合物の中の少なくとも 1 種からなる請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の改質焼結合金。

【請求項 7】上記改質物質は、該改質物質を構成している金属元素として測定したときに、上記焼結合金の最大含有量位置における最大平均含有量が該焼結合金の表面から内部に向かって 0.5 mm の深さにおける内部平均含有量の 1.5 倍以上からなる請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の改質焼結合金。

【請求項 8】上記改質物質は、該改質物質中に含有の金属元素として測定したときに、上記焼結合金の全体に対し、該焼結合金の最大含有量位置における最大平均含有量が 0.008～1 質量%であり、該焼結合金の表面から内部に向かって 0.5 mm 深さにおける内部平均含有量が 0.0005～0.7 質量%である請求項 1～7 の

いずれか 1 項に記載の改質焼結合金。

【請求項 9】上記改質焼結合金が切削工具として使用される請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の改質焼結合金。

【請求項 10】上記切削工具は、プリント基板の穴あけ用ドリルである請求項 9 に記載の改質焼結合金。

【請求項 11】上記請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の焼結合金を母材とし、該母材上に該母材よりも高硬度な硬質膜を被覆した被覆改質焼結合金。

【請求項 12】上記硬質膜は、炭化チタン、窒化チタン、炭窒化チタン、炭酸化チタン、窒酸化チタン、炭窒酸化チタン、酸化アルミニウム、チタンとアルミニウムを含む複合窒化物、チタンとアルミニウムを含む複合炭窒化物、チタンとアルミニウムを含む複合炭酸化物、チタンとアルミニウムを含む複合窒酸化物、チタンとアルミニウムを含む炭窒酸化物、ダイヤモンド、ダイヤモンドドライカーボンの中から選ばれた 1 種の単一層、2 種以上の混合層、または該単一層と該混合層を含めた 2 種以上の積層からなる請求項 11 に記載の被覆改質焼結合金。

【請求項 13】上記被覆改質超硬合金は、切削工具として使用される請求項 11 または 12 に記載の被覆改質焼結合金。

【請求項 14】上記切削工具は、ドリルまたはエンドミルの回転切削工具である請求項 13 に記載の被覆改質焼結合金。

【請求項 15】超硬合金もしくはサーメットでなる焼結合金、または該焼結合金を作製するための粉末成形体からなる被改質体を準備する第 1 工程と、Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, Mo, 希土類元素、これらの相互合金、Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, Mo, 希土類元素の炭化物、窒化物、酸化物、およびこれらの相互固溶体から選ばれた少なくとも 1 種の改質物質からなる粉末、板状体または該改質物質の粉末を含有した塗付物質を準備する第 2 工程と、該第 1 工程における該被改質体に該第 2 工程における該改質物質を含有する粉末、板状体または該改質物質の粉末を含有した塗付物質を接触させ、非酸化性雰囲気中で焼結または加熱し、該被改質体中に該改質物質を拡散させる第 3 工程とを少なくとも経て作製する改質焼結合金の製造方法。

【請求項 16】上記第 1 工程における被改質体は、粉末成形体でなる請求項 15 に記載の改質焼結合金の製造方法。

【請求項 17】上記第 2 工程における上記被改質体と上記改質物質との接触は、該改質物質を含有する粉末中に該被改質体を埋設させる方法、該粉末または該粉末により形成した板状体に載置させる方法である請求項 15 または 16 に記載の改質焼結合金の製造方法。

【請求項 18】上記第 3 工程における上記被改質体への上記改質物質の拡散は、焼結および／または熱間静水圧

処理により行われる請求項 15～17 に記載の改質焼結合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉末冶金により作製される超硬合金またはサーメットなどの焼結合金の組織構造と特性を改質した改質焼結合金、この改質焼結合金を母材とし、この母材上に硬質膜を被覆した被覆改質焼結合金およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の炭化タングステン基超硬合金、または窒化チタンや炭窒化チタンを含有した窒素含有のサーメットなどに代表される焼結合金は、一般に炭化タングステン、炭化チタン、窒化チタン、炭窒化チタンなどを主成分として含有する硬質相と鉄族金属を主成分とする結合相とからなる合金である。この焼結合金は、高硬度、高靱性、高強度、耐摩耗性および耐衝撃性などの優れた特性を有している合金である。これらの焼結合金の特性は、主として硬質相と結合相の含有比、硬質相の粒径の大きさ、硬質相と結合相の組成成分などにより調整されている。一般に、焼結合金の特性は、硬度および耐摩耗性を高めると、靱性、強度および耐衝撃性を低下させる傾向を示し、逆に靱性、強度および耐衝撃性を高めると、硬度および耐摩耗性を低下させる傾向を示すという問題がある。このような二律背反的な傾向を示すという焼結合金特有の問題に対して、種々の構成による解決が提案されており、その中の一方法として提案されている代表的なものに、特公昭 59-35435 号公報、特開平 2-221351 号公報がある。また、焼結合金の特性のうち、強度や靱性が重要視されることが多々あり、そこで極微量の添加物の効果により高強度を高めようとして提案されている代表的なものに、特開平 8-118123 号公報がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】焼結合金の特性を高めようとした先行技術のうち、特公昭 59-35435 号公報には、NaC1 型結晶構造化合物を 5～30 容量% 含有する超硬合金母材の表面に硬質膜を被覆した被覆超硬合金における母材が、母材表面から 1～30  $\mu\text{m}$  の深さに亘って、4a, 5a, 6a 族金属の化合物でなる NaC1 型結晶構造化合物を 70～98 容量% と残り鉄族金属の 1 種以上の組成を有し、母材内部より 5～50% 硬化した表面硬化層で構成、この表面硬化層と母材内部との間に表面硬化層直下から 2～50  $\mu\text{m}$  の深さに亘って、炭化タングステンを 70～95 容量% と残り鉄族金属の 1 種以上の組成を有し、母材内部より 5～50% 軟化した中間軟化層を介在させた表面被覆超硬合金部材について開示されている。また、特開平 2-221351 号公報には、Co を 5～20 容量% と  $\beta$ 1 固溶体相を 25～60 容量% と残りが WC からなる超硬合金母材にお

ける母材表面の  $\beta$ 1 固溶体相が 70～98 容量% で、かつ  $\beta$ 1 固溶体相が母材表面から内部に向かって減少する  $\beta$ 1 固溶体相の濃度勾配を有し、濃度勾配が母材表面から内部に向かって 0.02～1 mm に亘って存在する超硬合金について開示されている。

【0004】これらの両公報に開示されている超硬合金は、NaC1 型結晶構造化合物 ( $\beta$ 1 固溶体相) の含有した超硬合金母材に適用されるものであり、各種の超硬合金組成のうち、適用範囲が制限されるという問題がある。また、超硬合金中に含有されている NaC1 型結晶構造化合物 ( $\beta$ 1 固溶体相) は、濃度勾配を形成することが非常に困難であるという問題がある。さらに、両公報に開示されている超硬合金は、NaC1 型結晶構造化合物 ( $\beta$ 1 固溶体相) の濃度勾配が形成されてはいるものの、脆性な NaC1 型結晶構造化合物 ( $\beta$ 1 固溶体相) が母材表面に多量に存在するために、微小欠損や微小チップングが発生し易く、過酷な用途に用いられる工具、特に直径が 1 mm 以下でなるプリント基板の穴あけ用ドリルなどに代表される耐衝撃性および耐折損性を必要とする工具に使用されると、短寿命になるという問題がある。

【0005】極微量の添加物の効果として提案されている特開平 8-118123 号公報には、Co を 4～25 重量% と V および / または Cr を 0.1～5 重量% と極微量成分として Zr 炭酸化合物を 0.005～0.1 重量% と、残り平均粒径が 0.7  $\mu\text{m}$  以下の炭化タングステンからなる超硬合金製ミニチュアドリルについて開示されている。同公報に開示のミニチュアドリルは、極微量の Zr 炭酸化合物を添加し、超硬合金の強度を高めることに成功したというものである。

【0006】しかしながら、同公報のように酸素が含有された超硬合金は、脆化されるという問題がある。また、同公報の超硬合金は、極微量の粉末添加による方法であることから極端に分散が悪くなり、強度を高める効果が弱くなるという問題がある。最近の市場の要望としては、プリント基板の穴あけ用ドリルの直径は、細径化する方向にある。また、プリント基板の穴あけ用ドリルの使用条件は、高速化の方向になっている。したがって、プリント基板の穴あけ用ドリルは、耐摩耗性を低下させずに、ますます高強度にすることが要望されているのに対し、同公報に開示のミニチュアドリルには、極微量の酸素が含有されており、Zr 炭酸化合物微量添加による不均一分散であるために、合金全体が脆化されており、最近の細径化および高速化の問題に対し、耐折損性および耐衝撃性が対応し難くなり、短寿命になっているという問題がある。

【0007】本発明は、上述のような問題点を解決したものであり、具体的には、超硬合金またはサーメットとなる焼結合金に特定の単一物質および化合物からなる微量の改質物質を拡散させることにより均一に分散させ、

10

20

30

40

50

かつ焼結合金の表面から内部に向かって改質物質の濃度勾配を形成させ、焼結合金の内部における強度自体を低下させずに、焼結合金の表面における耐塑性変形性および耐摩耗性を高めることにより、耐折損性および耐衝撃性を向上させて、長寿命を達成させた改質焼結合金、被覆改質焼結合金、およびその製造方法の提供を目的とするものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、半導体装置のプリント基板に穴あけ加工を行うための細径ドリルに対する市場の要望がより一層の極細径化であること、および高速加工に対応可能な細径ドリルであることから、超硬合金やサーメットでなる焼結合金における硬さおよび耐摩耗性を低下させずに、強度、靱性、耐衝撃性、耐折損性を高めて、より安定な特性にすることについて検討していたところ、従来の超硬合金やサーメットでなる焼結合金に特定された第3物質を微量拡散および均一分散させると、耐折損性および耐衝撃性の向上が顕著になるという知見を得た。この知見に基づいて、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】本発明の改質焼結合金は、超硬合金またはサーメットでなる焼結合金を改質させる改質物質が含有されており、該改質物質は、Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, Mo, 希土類元素、これらの相互合金、Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, Mo, 希土類元素の炭化物、窒化物、酸化物、およびこれらの相互固溶体から選ばれた少なくとも1種からなり、該焼結合金の表面から0.2mm内部までに該改質物質の含有量が最大となる最大含有量位置を有し、該最大含有量位置からさらに該焼結合金の内部に向かって該改質物質が漸減されており、該最大含有量位置における該改質物質を該改質物質中に含有の金属元素として測定したときに、該金属元素の含有量が該焼結合金全体に対し1質量%以下からなる合金である。

#### 【0010】

【発明の実施の態様】本発明の改質焼結合金における焼結合金は、従来の超硬合金およびサーメットを構成している硬質相と結合相を含有している焼結合金からなり、具体的には、炭化タングステンのみからなる硬質相と、Coおよび/またはNiを主成分とする結合相とからなる、例えばWC-Co系合金、WC-Ni系合金、WC-(Co, Ni)系合金、WC-(Ni, Cr)系合金、WC-(Co, Cr)系合金、WC-(Co, Cr, V)系合金でなる超硬合金、また炭化タングステンと立方晶構造化合物とからなる硬質相と、Coを主成分とする結合相とからなる、例えばWC-TaC-Co系合金、WC-(W, Ti, Ta)C-Co系合金、WC-(W, Ti, Ta, Nb)(C, N)-Co系合金でなる超硬合金を代表例として挙げることができる。

【0011】また、焼結合金のうち、サーメットとして

は、Ti(C, N), TiN, TiCを主成分とする硬質相と、Coおよび/またはNiを主成分とする結合相とからなるものであり、具体的には、Ti(C, N)-(Ti, W)C-(Co, Ni)系合金、Ti(C, N)-(Ti, W)(C, N)-(Co, Ni)系合金、Ti(C, N)-(Ti, W, Ta)C-(Co, Ni)系合金、Ti(C, N)-(Ti, W, Ta)(C, N)-(Co, Ni)系合金でなるサーメットを代表例として挙げることができる。

10 【0012】これらのうち、焼結合金は、Coおよび/またはNiを主成分とする結合相を2~30質量%と、残りが炭化タングステンを主成分とする硬質相を含有した超硬合金の場合は、耐折損性および耐衝撃性の向上効果が顕著になることから好ましいことである。また、この本発明の改質焼結合金は、組成成分、形状および用途から耐折損性および耐衝撃性を重要視する必要が生じるような場合に、改質物質の効果が発揮されるものであり、組成成分的には、特に硬質相として含有されている炭化タングステンの平均粒径が1.5μm以下からなる超硬合金の場合が好ましいことである。その他組成成分的には、硬質相は、硬質相全体に対し、周期律表の4

20 a, 5a, 6a族金属の炭化物、炭窒化物、炭酸化物、炭窒酸化物およびこれらの相互固溶体から選ばれた少なくとも1種の立方晶構造化合物を10質量%以下と、残部が平均粒径が1.5μm以下の炭化タングステンからなる超硬合金の場合が好ましいことである。

【0013】さらに、組成成分的には、焼結合金を構成しているもう一つの主要成分である結合相が結合相全体に対し、バナジウム、クロム、炭化バナジウム、炭化クロムの中の少なくとも1種の粒成長抑制物質を20質量%以下と、残りがコバルトおよび/またはニッケルからなる超硬合金の場合には、改質物質の効果を高めることができることから好ましいことである。この粒成長抑制物質は、硬質相粒子、特に炭化タングステン粒子の成長を抑制する効果が高く、かつ改質焼結合金の耐腐食性を高める効果を発揮するものであり、品質の安定性および製造の安定性から炭化バナジウムおよび/または炭化クロムが好ましいものである。

【0014】本発明の改質焼結合金における改質物質は、具体的には、Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, Mo, 希土類元素でなる単一物質、これら2種以上でなる(Ti, Zr)合金、(Zr, Hf)合金、(Zr, V)合金、(Zr, Cr)合金に代表される相互合金、Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, Mo, 希土類元素の炭化物、窒化物、酸化物、および炭窒化チタン、炭酸化チタン、窒酸化チタン、炭窒酸化チタン、炭窒化ジルコニウム、炭酸化ジルコニウム、窒酸化ジルコニウム、炭窒酸化ジルコニウム、炭酸化タンタル、炭酸化ニオブ、炭酸化バナジウム、炭酸化クロム、炭酸化モリブデン、(Ti, Y)の酸化物、(Zr,

Y)の酸化物、(Dy, Y)の酸化物に代表される相互固溶体、ならびにこれらと該焼結合金の構成物質である結合相や硬質相との相互固溶体の中の少なくとも1種からなる場合を代表例として挙げることができる。ここで述べている希土類元素としては、YおよびScを含めた周期律表の3a族であるランタニド元素からなるものである。

【0015】この改質物質は、焼結合金の他の特性を低下させずに、耐折損性および耐衝撃性を顕著に向上させるために、焼結合金中に極微量含有させることが重要になる。この改質物質は、極微量でなる場合または選定される改質物質の材質により、改質物質が焼結合金を構成している結合相および硬質相に固溶された状態で存在することになる。特に、改質物質が結合相に固溶された状態で存在している場合には、改質物質による効果が高いことから好ましいことである。

【0016】この改質物質は、Zr、Hf、Y、Dyおよびこれらの元素を含有した化合物の中の少なくとも1種からなる場合、具体的には、例えばZr、Hf、Y、Dyの単一物質、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、窒化ジルコニウム、窒化ハフニウム、炭窒化ジルコニウム、炭酸化ジルコニウム、窒酸化ジルコニウム、炭窒酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ジスプロシウム、ジルコニウムとハフニウムの複合炭化物、複合窒化物に代表される化合物の中の少なくとも1種からなる場合には、特に改質物質の効果が高くなることから好ましいことである。

【0017】この改質物質は、焼結合金の表面と内部により含有濃度が異なり、焼結合金の表面から0.2mm内部までに改質物質の含有量が最大となる最大含有量位置を有しているものである。この最大含有量位置が焼結合金の表面から内部に向かって0.2mmを越えて深くなると、耐摩耗性および耐塑性変形性に対する効果が低下するとともに、長時間による改質物質の拡散を必要とするなど製造的なマイナス面が生ずることになる。また、改質物質は、この最大含有量位置からさらに焼結合金の内部に向かって漸減されており、最大含有量位置における改質物質を改質物質中に含有の金属元素として測定したときに、金属元素の含有量が焼結合金全体に対し1質量%を越えて多くなると、耐折損性および耐衝撃性の低下が顕著になる傾向となる。

【0018】焼結合金中における改質物質の含有濃度勾配について、詳細に説明すると、改質物質の含有量が焼結合金の表面から焼結合金の内部に向かって漸減した状態になっているものである。この漸減状態の具体的な代表例として、図1～図6に示してある。これらのうち、図1～図3は、改質物質の含有量が最大となる最大含有量位置が焼結合金の表面に存在する場合の例示である。これらのうち、図1は、改質物質の含有量が焼結合金の表面から内部に向かって緩徐に減少した状態を示したも

のである。また、図2は、改質物質の含有量が焼結合金の表面から内部に向かって緩徐に減少した後、逆に緩徐に増加し、再度緩徐に減少した状態を示したものである。さらに、図3は、改質物質の含有量が焼結合金の表面から内部に向かって緩徐に減少した後、ほぼ増減なしの状態を維持した後、再度緩徐に減少した状態を示したものである。

【0019】その他、図4～図6は、焼結合金の表面～0.2mm深さの合金内部までの間に改質物質の含有量が最大となる最大含有量位置が存在する場合の例示である。これらのうち、図4は、改質物質の含有量が焼結合金の表面から内部に向かって漸増し、最大含有量位置に達した後に、さらに合金内部に向かって漸減した状態を示したものである。図5は、改質物質の含有量が焼結合金の表面から内部に向かって漸減した後、漸増して最大含有量位置に達し、その後緩徐に減少した状態を示したものである。図6は、改質物質の含有量が焼結合金の表面から内部に向かってほぼ一定となった後に、合金内部に向かって緩徐に減少した状態を示したものである。

【0020】焼結合金中における改質物質の含有量の変動は、主として焼結合金の組成成分、改質物質の材質および改質物質の拡散条件により影響を受けるものである。この改質物質の含有量は、改質物質中に含有の金属元素として測定したときに、焼結合金の最大含有量位置における最大平均含有量が焼結合金の表面から内部に向かって0.5mmの合金深さ位置における内部平均含有量の1.5倍以上からなる場合には、特に改質物質の効果が顕著になることから好ましいことである。

【0021】さらに、具体的に表現すると、改質物質の効果を顕著に高めるためには、改質物質の含有量は、改質物質中に含有の金属元素として測定したときに、上記焼結合金の全体に対し、焼結合金の最大含有量位置における最大平均含有量が0.001～1質量%である場合が好ましく、特に最大平均含有量が0.008～1.0質量%であることが好ましいことである。また、焼結合金の表面から内部に向かって0.5mm深さにおける合金内部平均含有量が0.0001～0.7質量%である場合が好ましく、特に0.0005～0.7質量%である場合が好ましいことである。

【0022】上述してきた焼結合金の表面は、具体的には、実用される状態の表面を示し、例えば研磨加工、ラップ加工、電解処理、ショット処理、ブラスト処理などで加工や処理された焼結合金の表面、またはこれらの加工や処理後に再加熱された焼結合金の表面、さらには焼結後の状態である焼結肌面である場合を代表例として挙げることができる。

【0023】上述したような改質物質の含有した焼結合金を母材とし、この母材上に母材よりも高硬度な硬質膜を被覆した被覆改質焼結合金とすると、強度、靱性、耐折損性および耐衝撃性の優れた母材と、この母材上に被

10

20

30

40

50

覆される硬質膜とのシナージ効果を高めることになることから好ましいことである。

【0024】このときの硬質膜は、具体的には、例えば炭化チタン、窒化チタン、炭窒化チタン、炭酸化チタン、窒酸化チタン、炭窒酸化チタン、酸化アルミニウム、チタンとアルミニウムを含む複合窒化物、チタンとアルミニウムを含む複合炭窒化物、チタンとアルミニウムを含む複合炭酸化物、チタンとアルミニウムを含む複合窒酸化物、チタンとアルミニウムを含む炭窒酸化物、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボンの中から選

10

ばれた1種の単一層、2種以上の混合層、または該単一層と該混合層を含めた2種以上の積層からなる場合を代表例として挙げることができる。

【0025】この硬質膜の膜厚さは、用途、形状、膜質、膜の構成などにより選定する必要がある、工具として使用する場合には、0.1～20 $\mu$ m膜厚さでなることが耐摩耗性および耐剥離性から好ましいことである。また、工具のうち、耐折損性または耐衝撃性を重要視する、例えば回転切削工具、断続切削工具などを使用する場合には、硬質膜厚さは、0.1～8 $\mu$ mでなる場合が

20

好ましく、さらに1～5 $\mu$ mからなる場合が好ましいことである。これらの硬質膜および母材を構成している硬質相は、化学量論組成または非化学量論組成からなる場合でもよく、特に硬質膜は、非化学量論組成でなる場合が多々ある。

【0026】これらの改質焼結合金および被覆改質焼結合金は、切削工具として使用されると効果が顕著に発揮されることから好ましく、切削工具の中でも回転切削工具、回転切削工具の中でもドリルやエンドミル、ドリルの中でも半導体のプリント基板に穴あけ加工する微細径のドリルとして使用されると一層その効果が発揮されることから、特に好ましいことである。これらの改質焼結合金および被覆改質焼結合金は、合金中に改質物質を含有させることが重要であり、その方法としては、大別すると気相法、液相法、固相法など種々の方法が考えられるが、以下の方法により作製すると、改質物質の濃度勾配および含有量などの調整が容易になることから好ましいことである。

30

【0027】本発明の改質焼結合金の製造方法は、超硬合金もしくはサーメットでなる焼結合金、または該焼結合金を作製するための粉末成形体からなる被改質体を準備する第1工程と、Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, Mo, 希土類元素、これらの相互合金、Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, Mo, 希土類元素の炭化物、窒化物、酸化物、およびこれらの相互固溶体から選ばれた少なくとも1種の改質物質からなる粉末、板状体または該改質物質の粉末を含有した塗付物質を準備する第2工程と、該第1工程における該被改質体に該第2工程における該改質物質を含有する粉末、板状体または該改質物質の粉末を含有した塗付物質を接触さ

40

せ、非酸化性雰囲気中で焼結または加熱し、該被改質体中に該改質物質を拡散させる第3工程とを少なくとも経て作製する方法である。

【0028】この本発明の製造方法における第1工程で準備する被改質体は、上述したような表面状態でなる市販の焼結合金、または焼結合金を作製するための前駆体物質である粉末成形体を代表例として挙げることができる。このときの粉末成形体は、所定の配合粉末を混合粉碎して得られた混合粉末を金型加圧成形法、押し出し成形法、静水圧成形法、ロール成形法、鋳込み成形法などに代表される成形方法により成形した粉末成形体、もしくは上述の成形方法と必要に応じてフライス加工、旋削加工、切断加工などの機械的成形方法とを組み合わせで作製された粉末成形体を代表例として挙げることができる。特に、第1工程で準備する被改質体が粉末成形体でなる場合には製造工程が簡略になること、改質物質の調整が容易になること、および改質焼結合金の信頼性および品質安定性から好ましいことである。

【0029】この本発明の製造方法における第2工程で準備する改質体と改質物質との接触は、具体的には、カーボンもしくは黒鉛の板上に改質物質を含有する粉末を振り掛けておき、この粉末の上に改質体を載置する方法、改質物質を含有する粉末を有機物質と混練してできた塗付物質を同板上に塗付し、この塗付物質の上に改質体を載置する方法、スプレーや刷毛などにより粉末成形体の表面に塗付物質を直接塗付する方法、改質物質を含有する粉末中に被改質体を埋設させる方法、改質物質を含有した粉末により形成した焼結の板状体に載置させる方法などを代表例として挙げることができる。

【0030】この本発明の製造方法における第3工程で行う被改質体中への改質物質の拡散は、水素ガス、窒素ガス、アルゴンなどの不活性ガスに例示されるガス雰囲気または真空などに代表される非酸化性の雰囲気中で焼結および／または熱間静水圧処理により行うことができる。このときの焼結および／または熱間静水圧処理は、常圧、ガス減圧、ガス加圧、ホットプレスのような加圧、HIP処理（熱間静水圧処理）などにより行うことであり、場合によっては一度焼結した後にHIP処理することも緻密な焼結合金を得るために好ましいことである。

【0031】次に、このようにして得た改質焼結合金の表面に硬質膜を被覆して被覆改質焼結合金を作製する場合は、改質焼結合金の表面を上述した焼結合金の表面と同様の表面状態である、例えば研磨加工、ラップ加工、電解処理、ショット処理、ブラスト処理などで加工や処理された改質焼結合金の表面、またはこれらの加工や処理後に再加熱された改質焼結合金の表面、さらには焼結後の状態でなる焼結肌面でなる表面を洗浄、乾燥などの処理後、従来から行われている化学蒸着法（以下、「CVD法」と記す）、物理蒸着法（以下、「PVD法」と

50

記す)、プラズマCVD法などに代表される被覆方法により硬質膜を被覆し、被覆改質焼結合金とすることができ

### 【0032】

【実施試験1】平均粒径が0.6 $\mu$ mのWC(以下、「aWC」と記す)、同0.8 $\mu$ mのWC(以下、「bWC」と記す)、同1.5 $\mu$ mのTaC、同3 $\mu$ mのCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、同1.3 $\mu$ mのCoからなる各出発原料粉末を用いて、表1に示した組成成分に配合した。この各配合粉末を有機溶剤と超硬ボールとともにボールミル容器に装入して湿式混合、乾燥、滑剤添加を行って混合粉末を得た。この各混合粉末を金型加圧成形して粉末成形体とし、粉末成形体から加熱により潤剤を除去した後、表2に記載した粉末(改質物質形成粉末)中に粉末成形体を埋設し、真空中で表2に併記した温度による焼結とArガス加圧で1380℃によるHIP処理とを施して、本発明品1～3を得た。

【0033】比較として、同出発原料粉末を用いて、配合粉末を表1に併記した組成成分とし、粉末成形体を改質物質形成粉末中に埋設することに代えて、市販のカーボン板上に粉末成形体を載置したこと以外は、ほぼ本発明品と同様の工程を経て、比較品1～3を得た。

【0034】こうして得た本発明品1～3と比較品1～3の各試料について、研磨加工後、硬さと抗折力を測定し、その平均測定値を表2に示した。また、各試料について、試料中に含有している改質物質形成粉末を構成し\*

\*ている金属元素の分析を行い、その結果を表2に併記した。表2の分析結果は、各試料の表面から内部に向かって測定し、表面～0.2mmまでに存在する最大含有量位置における各金属元素の含有量(合金表面の含有量)と、表面から約0.5mm内部における各金属元素の含有量(合金内部の含有量)を測定し、それぞれ最大含有量位置における改質物質構成の金属元素量と、その比として表示した。この金属元素は、本発明品1～3の各合金表面から内部に向かって漸減した濃度勾配を有していた。

【0035】次に、本発明品1～3と比較品1～3について、上述の試料と同様にして作製した直径7mmの各ソリッドドリルを使用して、被削材：FCD450、切削速度：50m/min、送り：0.2mm/revの条件により耐摩耗性切削試験を行った。この試験の評価は、30m切削後(切削長)における切刃コーナー摩耗量を測定し、その結果を表3に示した。また、同形状の各試料を用いて、被削材：FCD450、被削材厚さ：20mm、穴形状：20mm(貫通穴)、切削速度：50m/min、送り：0.3mm/revの条件により耐チップング性切削試験を行った。この試験の評価は、一つの試料につき10本切削し、切削長が30m後にチップング損傷している本数を求めて、その結果を表3に併記した。

### 【0036】

【表1】

試料 番号	配合組成成分(mass%)				改質物質形成粉末 (その他)	焼結温度 (℃)
	WC	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	TaC	Co		
発 明 品	1 94.6bWC	0.4	—	5.0	ZrCN中埋設	1420
	2 89.0bWC	1.0	—	10.0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 中埋設	1400
	3 82.5aWC	0.5	2.0	15.0	NbN中埋設	1380
比 較 品	1 94.6bWC	0.4	—	5.0	カーボン板上載置	1420
	2 89.0bWC	1.0	—	10.0	カーボン板上載置	1400
	3 82.5aWC	0.5	2.0	15.0	カーボン板上載置	1380

### 【0037】

※ ※ 【表2】

試料 番号	焼結合金中の改質物質(金属元素) mass%		硬さ (HRA)	抗折力 (Kg/mm <sup>2</sup> )
	最大含有量(表面～0.2mm)	最大含有量/0.5mm 内部		
発 明 品	1 Zr元素：0.3%	3.0	93.1	400
	2 Y元素：0.4%	4.0	92.3	430
	3 Nb元素：0.37%	2.5	91.2	430
比 較 品	1 なし	なし	93.0	370
	2 なし	なし	92.3	410
	3 なし	なし	91.1	420

### 【0038】

50 【表3】



試料番号	コーナー摩耗量 ( $\mu\text{m}$ )	チッピング本数
本発明品 1	2 5	2
本発明品 2	2 7	0
本発明品 3	3 4	0
比較品 1	2 7	4
比較品 2	3 0	2
比較品 3	3 5	1

## 【0039】

【実施試験2】平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ のWC（以下、「cWC」と記す）、同 $0.5\mu\text{m}$ のWC（以下、「dWC」と記す）、同 $1.5\mu\text{m}$ のWC（以下、「eWC」と記す）、同 $2\mu\text{m}$ のVC、同 $3\mu\text{m}$ の $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、同 $1.5\mu\text{m}$ のTaC、ZrCNおよびTa<sub>3</sub>N、同 $1.3\mu\text{m}$ のCoからなる各出発原料粉末を用いて、表4に示した組成成分に配合した。この各配合粉末を用いて、混合粉末の作製、粉末成形体の作製は、ほぼ本発明品1～3と同様に処理し、その他改質物質の拡散および焼結温度は、表4に示した改質物質形成粉末を有機溶媒に混練し、これを粉末成形体の表面にスプレー塗付し、表4に示した焼結温度により処理し、本発明品4～6を得た。また、比較として、同出発原料粉末を用いて、配合組成成分および焼結温度は、表4に併記した内容とし、その他は比較品1～3とほぼ同様に処理して、比較品4～8を得た。

【0040】こうして得た本発明品4～6と比較品4～8の各試料について、研磨加工後、硬さと抗折力を測定し、その平均測定値を表5に示した。また、各試料について、試料中に含有している改質物質形成粉末を構成し\*

\*ている金属元素の分析を行い、その結果を表5に併記した。表5の分析結果は、本発明品1～3および比較品1～3と同様にして行ったものである。この金属元素は、本発明品4～6の各合金表面から内部に向かって漸減した濃度勾配を有していた。

【0041】次に、本発明品4～6と比較品4～8について、上述の試料と同様にして作製した刃先部の直径 $0.25\text{mm}$ の各プリント基板用ドリルを使用して、被削材：FR4プリント基板で厚さ $0.8\text{mm} \times 3$ 枚、回転数： $8000\text{rpm}$ 、送り： $2.0\text{m/min}$ 、の条件により耐摩耗性切削試験を行った。この試験の評価は、 $2000$ 個の穴あけ後の切刃の摩耗量を測定し、その結果を表6に示した。また、送りを $3.5\text{m/min}$ とした以外は、上述の耐摩耗性切削試験の場合と同形状の各試料、同形状で同材質の被削材、および同回転数の条件により、耐折損性切削試験を行った。この試験の評価は、ドリルが折損するまでの穴あけ個数を求めて、その結果を表6に併記した。

## 【0042】

## 【表4】

試料番号	配合組成成分 (mass%)	改質物質 形成品 etc	焼結温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
発 明 品	4 93.5cWC-1TaC-0.5 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -5Co	$\text{Y}_2\text{O}_3$	1460
	5 91.2dWC-0.5 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -0.3VC-8Co	ZrC	1400
	6 89.2eWC-0.8 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -10Co	TaN	1360
比 較 品	4 93.5cWC-1TaC-0.5 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -5Co	カーボン板	1460
	5 91.2dWC-0.5 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -0.3VC-8Co	カーボン板	1400
	6 89.2eWC-0.8 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -10Co	カーボン板	1360
	7 91.189dWC-0.5 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -0.3VC-8Co-0.01ZrCN	カーボン板	1400
	8 89.147eWC-0.8 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -10Co-0.053Ta <sub>3</sub> N	カーボン板	1360

## 【0043】

## 【表5】

		15 焼結合金中の改質物質（金属元素）mass%		16 硬さ （HRA） 抗折力 （Kg/mm <sup>2</sup> ）	
試料 番号		最大含有量 （表面～0.2mm）	最大含有量／0.5mm 内部		
発 明 品	4	Y元素：0.004%	4.0	94.0	400
	5	Zr元素：0.02%	2.0	93.1	480
	6	Ta元素：0.25%	5.0	91.7	440
比 較 品	4	なし	なし	94.0	350
	5	なし	なし	93.0	400
	6	なし	なし	91.6	400
	7	なし	なし	93.0	370
	8	なし	なし	91.6	380

【0044】

\* \* 【表6】

試料番号	摩耗量（μm）	穴あけ本数
本発明品4	18	950
本発明品5	20	1150
本発明品6	23	950
比較品4	20	850
比較品5	21	950
比較品6	25	900
比較品7	20	910
比較品8	23	880

【0045】

【実施試験3】実施試験1および2で使用したbWC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、TaC、Ta<sub>2</sub>N、Coと、平均粒径が1.0μmのNbC、Y、HfNと、平均粒径が1.0μmのWC（以下、「fWC」と記す）と、平均粒径が1.3μmのWC（以下、「gWC」と記す）との各出発原料粉末を用いて、表7に示した組成成分に配合した。この各配合粉末を用いて、混合粉末の作製、粉末成形体の作製、および改質物質形成粉末の粉末成形体表面への塗付は、ほぼ本発明品4～6と同様に処理し、その他焼結温度は、表7に示した温度により処理し、本発明品7～9用母材を得た。また、比較として、同出発原料粉末を用いて、配合組成成分および焼結温度は、表7に併記した内容とし、その他は比較品4～8とほぼ同様に処理して、比較品9～11用母材を得た。

【0046】こうして得た本発明品7～9と比較品9～11の各母材について、研磨加工後、硬さと抗折力を測定し、その平均測定値を表8に示した。また、各母材について、母材中に含有している改質物質形成粉末を構成している金属元素の分析を行い、その結果を表8に併記した。表8の分析結果は、本発明品1～3および比較品

30 1～3と同様にして行ったものである。この金属元素は、本発明品7～9の各合金表面から内部に向かって漸減した濃度勾配を有していた。

【0047】次いで、本発明品7～9と比較品9～11用母材について、これらの各母材形状をISO規格によるTNGG160408が得られるものとし、この各母材をアークプラズマイオンプレーティング装置の反応容器内に配置し、従来から行われている条件でTiとAlとの複合窒化物の硬質膜：（Ti，Al）N膜を膜厚さ3μmになるように被覆し、被覆改質焼結合金である本発明品7～9と被覆焼結合金である比較品9～11を得た。

【0048】次に、本発明品7～9と比較品9～11について、被削材：SUS304、工具形状：TNGG160408、切削速度：150m/min、切り込み：1.5mm、送り：0.3mm/rev、の条件により旋削試験を行った。この試験の評価は、40min切削後における平均逃げ面摩耗量と境界摩耗量を測定し、その結果を表9に示した。

【0049】

【表7】

試料 番号	配 合 組 成 成 分 (mass%)		改質物質 形成品 etc	焼結温度 (℃)
発 明 品	7	92.5g WC-1TaC-0.5NbC-6Co	Y	1420
	8	94.7fWC-0.3Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -5Co	HfN	1460
	9	89.2bWC-0.8Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -10Co	TaC	1360
比 較 品	9	92.4gWC-1TaC-0.5NbC-6Co-0.1Y	カーボン板	1420
	10	94.62fWC-0.3Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -0.086HfN-5Co	カーボン板	1460
	11	88.99bWC-0.8Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -10Co-0.21TaC	カーボン板	1360

【0050】

\* \* 【表8】

試料 番号	焼結合金中の改質物質（金属元素）mass%		硬さ (HRA)
	最大含有量 (表面～0.2mm)	最大含有量／0.5mm 内部 含有量	
発 明 品	7	Y元素：0.5%	92.0
	8	Hf元素：0.08%	92.6
	9	Ta元素：0.91%	91.6
比 較 品	9	なし	92.0
	10	なし	92.5
	11	なし	91.5

【0051】

\* \* 【表9】

試料 番号	逃げ面摩耗量 (VB) (mm)	境界摩耗量 (VN) (mm)
本発明品 7	0.05	0.39
本発明品 8	0.06	0.35
本発明品 9	0.08	0.20
比較品 9	0.06	0.43
比較品 10	0.06	0.40
比較品 11	0.09	0.32

【0052】

【発明の効果】本発明の改質焼結合金は、焼結合金中に含有している改質物質の材質と、この改質物質の均一分散と、焼結合金中の改質物質の濃度勾配とにより、ほぼ同一組成成分の比較焼結合金に対比し、硬さおよび耐摩耗性を低下させることなく、逆に少々向上させる傾向をもたせながら、なおかつ強度、靱性、耐塑性変形性を向上させるとともに、耐チッピング性、耐折損性および耐衝撃性を顕著に向上させるという優れた効果を有しているものである。また、本発明の被覆改質焼結合金は、母材の優れた合金特性を保持させながら、母材より高硬度の硬質膜との密着性を高めて、かつ硬質膜の特性を十

分に発揮させることを可能とした優れた被覆合金である。

【0053】したがって、本発明の改質焼結合金および被覆改質焼結合金は、例えば旋削工具、フライス工具、ドリル、エンドミルに代表される切削用工具、特に耐衝撃性を必要とする断続切削工具や回転切削工具として、その中での半導体のプリント基板の穴あけ工具として使用されている極微細径のドリル、その他ダイス、パンチなどの型工具からスリッターなどの切断刃、裁断刃などの耐摩耗用工具として、ノズルや塗付工具などの耐腐食耐摩耗用工具として、鉱山、道路、土建などに用いられる切断工具、掘削工具、窄孔工具、破碎工具に代表され

る土木建設用工具として優れた効果を発揮することができるものである。

【0054】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の改質焼結合金における焼結合金の表面から内部に向かって含有している改質物質（金属元素で換算）の漸減状態を示す濃度勾配状態図である。

【図2】本発明の改質焼結合金における焼結合金の表面から内部に向かって含有している改質物質（金属元素で換算）の漸減状態を示す濃度勾配状態図である。

【図3】本発明の改質焼結合金における焼結合金の表面から内部に向かって含有している改質物質（金属元素で換算）の漸減状態を示す濃度勾配状態図である。

\*

\*【図4】本発明の改質焼結合金における焼結合金の表面から内部に向かって含有している改質物質（金属元素で換算）の漸減状態を示す濃度勾配状態図である。

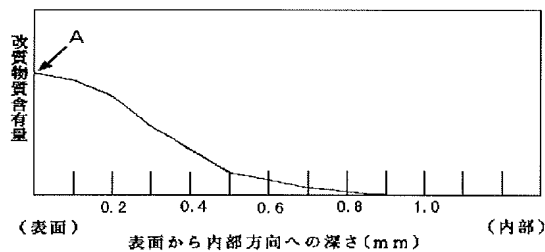
【図5】本発明の改質焼結合金における焼結合金の表面から内部に向かって含有している改質物質（金属元素で換算）の漸減状態を示す濃度勾配状態図である。

【図6】本発明の改質焼結合金における焼結合金の表面から内部に向かって含有している改質物質（金属元素で換算）の漸減状態を示す濃度勾配状態図である。

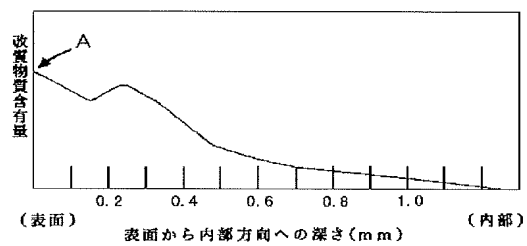
10 【符号の説明】

A 改質物質（金属元素換算）の最大含有量位置を表している。

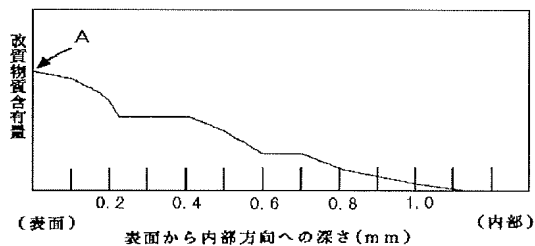
【図1】



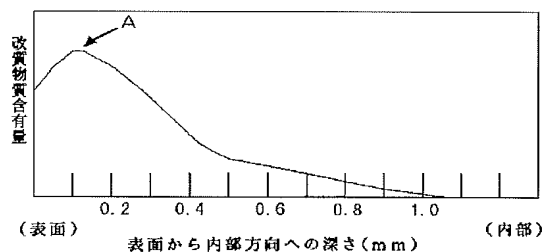
【図2】



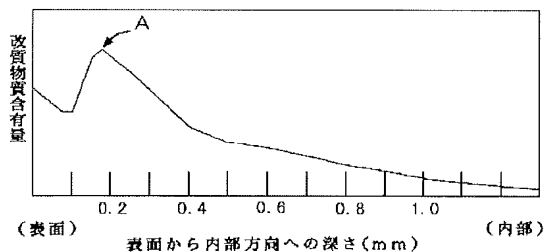
【図3】



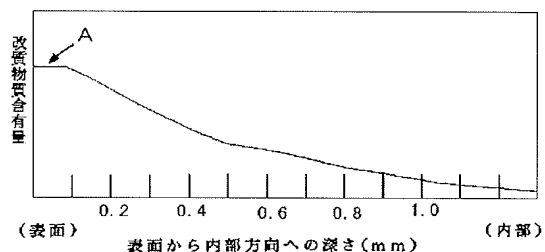
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デマコト' (参考)
C 2 3 C	10/00	C 2 3 C	10/00
	14/06		14/06
// B 2 3 B	27/14	B 2 3 B	27/14
B 2 3 C	5/16	B 2 3 C	5/16

F ターム(参考) 3C046 FF03 FF05 FF10 FF12 FF13  
FF32 FF34 FF39 FF43 FF52  
FF53 FF55 FF57  
4K018 AD03 AD04 AD06 BB04 DA17  
DA31 EA11 FA24 KA15  
4K029 AA04 BA34 BA41 BA44 BA54  
BA55 BA58 BA60 BB02 BC02  
BD05